

## 微合金化元素Cu/Ti在 $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al界面的偏析行为

姚建刚 宫裕祥 江勇

### Different segregation behavior of alloying elements Cu/Ti at $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al interface

Yao Jian-Gang Gong Yu-Xiang Jiang Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 088101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212156

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212156>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

#### 硼在fcc-Fe晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究

First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength

物理学报. 2021, 70(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210361>

#### 金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

#### 第一性原理研究Al-Cu-Li合金中T1相的腐蚀机理

Corrosion mechanism of T1 phase in Al-Cu-Li alloy: First-principles calculations

物理学报. 2020, 69(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191365>

#### 第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

#### Re对 $Ni_3Al$ 微观结构及力学性质影响的第一原理研究

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of  $Ni_3Al$  intermetallics

物理学报. 2020, 69(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200097>

# 微合金化元素 Cu/Ti 在 $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al 界面的偏析行为\*

姚建刚<sup>1)</sup> 官裕祥<sup>1)2)</sup> 江勇<sup>1)2)†</sup>

1) (烟台南山学院材料科学与工程学院, 烟台 265713)

2) (中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(2021 年 11 月 23 日收到; 2022 年 1 月 5 日收到修改稿)

$L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 纳米析出相的热稳定性对于 Al-Sc 合金的耐热性意义重大. 不同溶质原子在  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 界面的偏析行为可能对 Al-Sc 合金中  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 析出相的热稳定性造成影响. 本文针对过渡族微合金化元素 Cu 和 Ti 的  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al 界面偏析, 开展第一性原理能量学计算研究. 结果表明, Cu 和 Ti 均倾向于以替换方式偏析在界面 Al 侧, 但偏析驱动力和偏析占位有明显差异. 在给定温度下, 基体浓度对界面偏析量也有重要影响. 基体浓度越高, 偏析驱动力越大, 界面平衡偏析量或最大界面覆盖率越大. 温度为 600 K、基体原子浓度为 1% 时, Ti 对偏析界面的最大覆盖率可达 80% (0.8 单原子层), 而 Cu 不超过 4% (0.04 单原子层).

**关键词:** Al-Sc 合金, 合金化元素, Al<sub>3</sub>Sc, 界面偏析, 第一性原理

**PACS:** 81.05.Bx, 81.10.Aj, 31.15.E-

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212156

## 1 引言

稀土钪 (Sc) 是目前铝合金中强化效果最好的合金化元素. 在铝基体中加入微量 Sc (最大固溶原子浓度 < 0.21%), 可形成高数密度的  $L1_2$  结构 Al<sub>3</sub>Sc 纳米析出相 (约  $10^{-21} \text{ m}^{-3}$ ). 该相与 Al 基体具有稳定性极好的共格界面, 能有效地阻碍位错和晶界运动, 使 Al-Sc 合金在 300 °C 下仍能表现出较高的强度和抗蠕变能力, 在对结构材料比重敏感的航空、航天等领域应用广泛 [1–3]. 然而, 当温度超过 300 °C 时,  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 迅速失稳粗化, 导致 Al-Sc 合金力学性能下降, 在中高温区间不能长期服役.

为突破 Al-Sc 合金的服役温度瓶颈, 目前微合金化设计的主要思路是: 利用一些合金化元素的界面偏析行为及效应, 降低  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 界面能, 提高

$L1_2$  纳米相界面的结构稳定性, 从而抑制其粗化能力, 以提高整个合金微观组织和性能的热稳定性 [4,5]. 这方面国内外研究较早、较多的合金化元素是过渡族金属元素 Zr. 在 Al-Sc 合金中添加微量 Zr, 不仅可以明显细化晶粒尺寸, 还可以获得高数密度的三元  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>(Sc<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>) 纳米析出相. 这种析出相通常具有富 Sc 内核+富 Zr 外壳的高热稳定性核壳结构, 且与 Al 基体保持高度共格, 可有效钉扎位错、晶界和亚晶界, 提高铝合金在 300—400 °C 中高温区间的耐热和抗蠕变性能 [6–9]. 这种核壳结构  $L1_2$  相的形成, 最初认为是元素扩散的自然结果. 由于 Zr 原子在 Al 基体中的扩散速率远低于 Sc (300 °C 下低 5 个数量级, 400 °C 下低 4 个数量级 [10]),  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc 在时效过程中得以先形核析出, 继而被后续扩散到界面的 Zr 包覆, 形成核壳结构的复合析出相  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>(Sc<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>). 富 Zr 外壳可以明阻碍

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51971249) 和山东省自然科学基金 (重点项目) (批准号: ZR2020KE012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjiang@csu.edu.cn

Sc 原子的扩散, 加上 Zr 原子自身的低扩散速率, 从而能够有效地限制  $L1_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$  的粗化. 近期的第一性原理计算研究进一步表明, 相比于任何其他可能的析出结构, 这种富 Sc 内核+富 Zr 外壳的核壳结构都具有明显的热力学优势, 因此在长时间保温过程中始终能够保持其结构的稳定性<sup>[11]</sup>, 这是三元 Al-Sc-Zr 合金能够获得比二元 Al-Sc 合金更高的热稳定性的根本原因.

过渡族金属元素 Ti 也是铝合金中常见的一种合金化元素. Ti 不仅在 Al 基体中固溶度高, 而且与 Sc 相比具有更慢的扩散速率 (300 °C 下低 6 个数量级, 400 °C 下低 4 个数量级<sup>[12]</sup>). 已有实验表明, 在 Al-Sc 合金中仅添加微量 Ti (原子浓度 0.06%), 在 300—400 °C 的中高温区间, Ti 原子也可偏析于  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  界面, 形成富 Ti 外壳, 有效地抑制  $\text{Al}_3\text{Sc}$  的粗化, 提高其抗蠕变性能<sup>[12,13]</sup>. 此外, 研究人员也开始考察 Sc 微合金化对 Al-Cu 合金抗蠕变性能的优化效果. Gao 等<sup>[14]</sup> 的实验发现, Sc 的微量添加可以在主要强化相  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta'$ ) 的界面获得高浓度的 Sc 偏析. 同时, 过剩 Cu 原子也可以偏析于  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  界面, 从而可以同时抑制  $\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$  和  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  两种主要析出相的粗化, 有效提升了 Al-Cu 合金的热稳定性和抗蠕变性能. 在 300 °C 及 30 MPa 应力下, Al-Cu-Sc 合金的安全服役时间可达 350 h 以上<sup>[14]</sup>.

析出相界面的微合金化元素偏析已成为目前含 Sc 铝合金的一大研究热点. 国内外大多数研究均采用实验制备和微观组织表征, 确定合金化元素能够偏析到纳米析出相界面, 再结合合金的相关力学性能测定, 指导和验证含 Sc 铝合金成分的优化设计. 然而, 不同的微合金化元素具有不同的电子结构, 偏析于析出相界面的行为和能力不同, 对界面结构的影响机制和稳定性也存在明显差异. 由于界面结构和元素表征的难度较大, 单纯依靠实验技术手段, 还难以支持大量、深入且定量化的研究. 鉴于此, 本文运用第一性原理密度泛函方法, 突破目前单纯依赖实验研究手段的局限, 直接从能量学计算出发, 对典型过渡族元素 Cu 和 Ti 在  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ /Al 界面的偏析行为开展研究, 预测其对界面的偏析位置和偏析路径, 并定量评估其偏析量和偏析效应, 为 Al-Sc 合金成分和性能优化探索计算研究和理论设计的新途径.

## 2 计算方法

所有计算是在基于密度泛函理论的软件包 (Vienna *ab-initio* Simulation Package) VASP<sup>[15]</sup> 中完成的. 选择投影缀加平面波赝势 (PAW)<sup>[16]</sup> 来描述离子实-电子之间的相互作用, 采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函处理电子间的交换关联作用<sup>[17]</sup>. 基体和析出相的体相能量积分采用  $20 \times 20 \times 20$  的 Monkhorst-Pack  $K$  点网格密度, 而界面的能量积分采用  $6 \times 8 \times 1$  的  $K$  点网格密度. 能量计算的电子步迭代收敛标准为步间总能变化小于  $10^{-5}$  eV, 其中弛豫计算的离子步迭代收敛标准为原子力小于  $0.01$  eV/Å. 所有计算中平面波赝势的能量截断点设置为 450 eV.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ /Al 界面结构

图 1 为 fcc-Al 和  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  体相的常用单胞结构. 给定体相的单胞结构, 如何构建合理的异相界面模型, 是准确计算研究界面偏析行为的前提. 构建异相界面必须综合考虑界面位向关系 (OR)、终端结构、堆垛方式和界面应变<sup>[18–20]</sup>. 已有研究表明,  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ /Al 界面的基本位向关系为  $\text{Al}\{001\}\langle 011\rangle//\text{Al}_3\text{Sc}\{001\}\langle 011\rangle$ <sup>[21]</sup>. 基于此, 根据 fcc-Al 和  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  的点阵常数和弹性模量的差异, 对 Al 晶格施加约 1.6% 的拉伸应变实现与  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  相的完全共格界面, 所需应变能最小. 其次, 采用 Al/ $\text{Al}_3\text{Sc}$ /Al 的三明治型对称界面超胞模型, 其中 Al 基体由 9 层原子组成, 中间的  $\text{Al}_3\text{Sc}$  析出相由 7 层原子组成. 相对于常见的双层界面超胞模型, 三明治型对称界面超胞结构避免了引入真空层的必要性, 从而完全消除了自由表面对界面的影响. 同时, 这样的

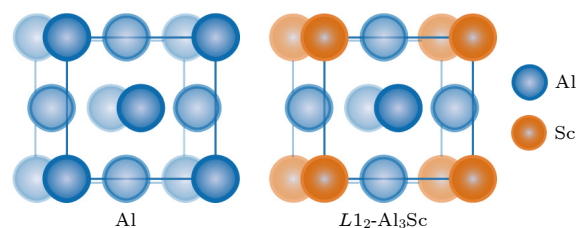


图 1 fcc-Al 和  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$  体相的常用单胞结构

Fig. 1. Conventional unit cells of fcc-Al and  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ .

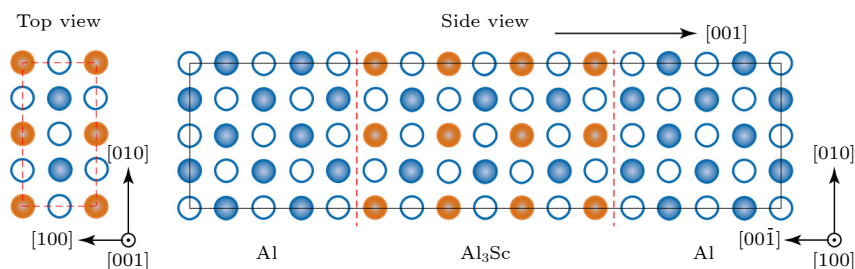


图2 基于实验位向关系, 弛豫计算确定的  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面的能量最低结构. 其中红色虚线标记界面位置. 俯视图显示界面两侧最近邻原子层的配位关系为 on-hollow 型. 实心与空心球分别代表不同层 ( $z = 0, 0.5$ ) 上的原子

Fig. 2. The lowest energy structure of  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al obtained by relaxation calculation using the experimental interfacial orientation relation. Dashed red lines locate the interface. The on-hollow type of interfacial coordination is manifested in the top view. The solid and open balls denote atoms at different layers  $z = 0, 0.5$ , respectively.

界面超胞结构能够满足中心反演对称性, 确保包含的两个界面结构完全等效, 且 Al 基体中不存在人为引入的堆垛层错. 进一步沿界面将 fcc-Al 晶格相对于  $L_{12}$ - $Al_3Sc$  晶格做整体平移, 可以考察不同典型高对称的界面配位关系 (至少包括 on-top, on-bridge 和 on-hollow 等三种类型). 对所构建的各种可能的界面超胞分别进行充分弛豫, 计算比较相应的总能量, 可以确定能量最低的界面结构为图2所示. 其中,  $L_{12}$ - $Al_3Sc$  与 Al 基体的界面位置用红色虚线标记, 黑色实线框标记三明治型对称界面超胞的大小.

### 3.2 $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面偏析

图3给出了  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面附近不同原子层上的可能偏析位置, 即 Al 位或 Sc 位. 计算不同界面偏析位对应的偏析能 ( $\Delta E_{seg}$ ), 可以定量评估不同元素原子的界面路径和偏析能力. 计算中, 对  $\Delta E_{seg}$  的定义如下:

$$\Delta E_{seg} = \Delta E^{intf} - \Delta E^{bulk}. \quad (1)$$

这里的  $\Delta E^{bulk}$  和  $\Delta E^{intf}$  分别表示偏析的元素原子

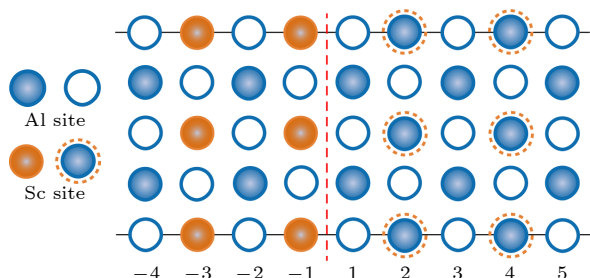


图3  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面附近各原子层上的可能偏析位置 (Al 位或 Sc 位)

Fig. 3. The possible substitutional sites (Al or Sc site) for segregated atoms at the  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al interface.

在 Al 基体中和在  $L_{12}$ - $Al_3Sc$  界面某个偏析位 (界面两侧不同原子层上的 Al 位或 Sc 位) 的取代能. 其中, Al 基体中的取代能计算采用  $3 \times 3 \times 3$  的 fcc-Al 超胞 (含 108 原子). 偏析能为负值时, 对应于该元素原子存在从 Al 基体向  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面偏析的热力学驱动力, 且绝对值越大, 偏析驱动力越大.

图4计算了 Cu 和 Ti 偏析到界面, 取代界面附近各原子层上不同偏析位 (Al 或 Sc 位) 所对应的偏析能. 结果表明: 1) Cu 和 Ti 均不能偏析到界面上或进入界面附近的  $L_{12}$ - $Al_3Sc$  侧, 相应的偏析能均为正值; 2) Ti 只能偏析到界面处 Al 侧的原子层“2”, 取代 Al 和 Sc 位, 其中, 取代 Sc 位的偏析能较大 ( $\Delta E_{seg} = -0.30$  eV/atom), 取代 Al 位的偏析能较小 ( $-0.11$  eV/atom), 显然, 偏析到 Al 侧该层上 Sc 位的 Ti 原子与周边最近邻的 Al 原子表现出了较大的亲和力, 试图延续  $L_{12}$  相的结构, 这一行为与 Zr 原子在  $L_{12}$ - $Al_3Sc$ /Al 界面发生的偏析行为相同<sup>[8,11]</sup>, 这与 Ti 和 Zr 均能与 Al 形成  $L_{12}$ - $Al_3Ti$  或  $Al_3Zr$  相对应; 3) 与 Ti 相比, Cu 也只可能偏析到界面处 Al 侧的第二原子层, 但只可能占据 Al 位, 且对应的偏析能较低 ( $-0.06$  eV/atom). 单个 Cu 原子偏析降低能量不多, 但热力学驱动力是存在的, 发生整层 Cu 偏析仍然是可能的. 一些实验已观察到在 Al-Cu-Sc(-Zr) 合金中, 先析出的  $L_{12}$ - $Al_3Sc$  或  $Al_3(Sc, Zr)$  相可以发生整层 Cu 原子的界面偏析, 被认为 G.P.区 (单层 Cu 原子) 能够利用  $L_{12}$  相界面异质形核的证据<sup>[14,22]</sup>.

Cu 和 Ti 原子这种界面偏析行为的差异, 可能与它们的外层电子结构有密切关系. Cu 的 3d 轨道为满壳层, 没有多余 d 电子或空轨道, 表现出了与简单金属元素 Al 原子相似的性质, 在基体中或界面



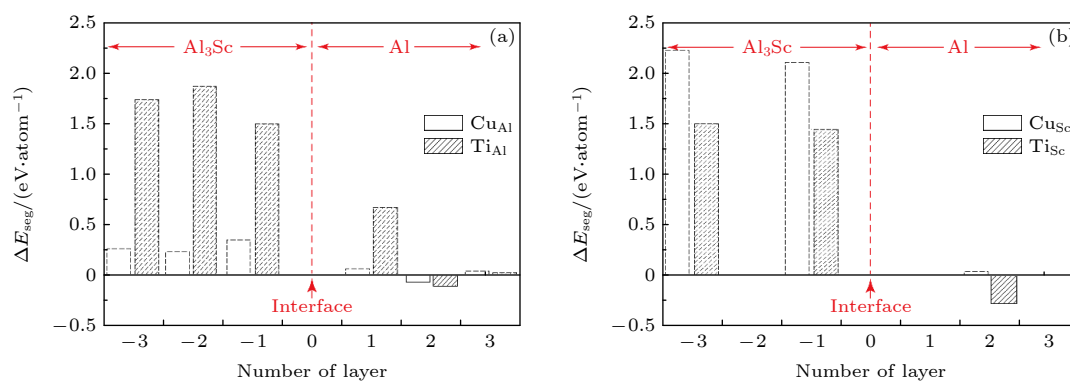


图 4 Cu 和 Ti 在  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al 界面附近不同原子层上不同偏析位的偏析能 (a) Al 位; (b) Sc 位

Fig. 4. Segregation energies for Cu and Ti at different sites on different atomic layers of the  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al interface: (a) Al site; (b) Sc site.

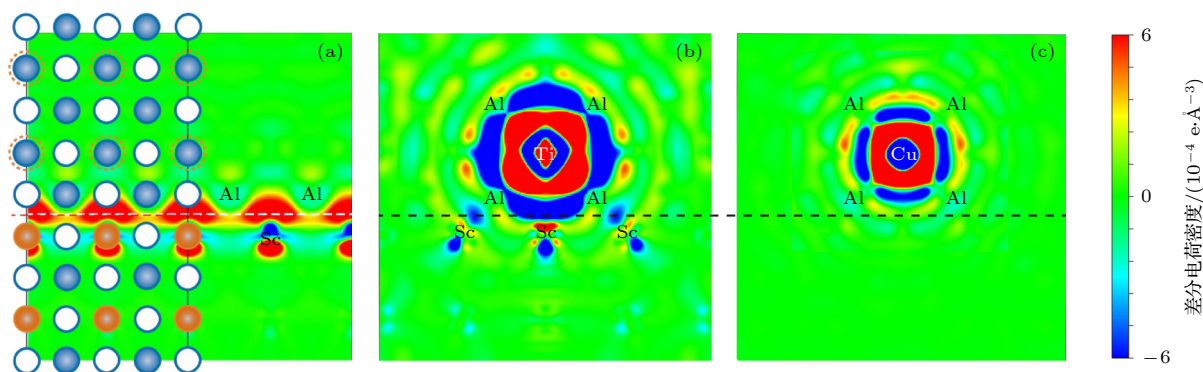


图 5 (a) 界面形成, (b) Ti 偏析和 (c) Cu 偏析对应的  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al 界面差分电荷密度分布

Fig. 5. Differential charge density distribution at the  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al interface induced by (a) interface formation, (b) Ti segregation, and (c) Cu segregation.

附近取代 Al 原子的能力接近, 偏析驱动力较小. Ti 的外层电子结构与 Sc 相似, 还多一个 3d 电子, 占据界面 Al 侧的 Sc 位时, 能够与周围近邻的 Al 原子形成更强的金属键合, 偏析驱动力较大. 这一点, 可以进一步结合差分电荷密度分析来说明. 计算中, 对差分电荷密度的定义如下:

$$\Delta\rho = \rho_{sc} - \rho_{nsc}, \quad (2)$$

其中  $\rho_{sc}$  为最低能量界面结构的自洽电荷密度;  $\rho_{nsc}$  为对应的非自洽电荷密度. 在本文中, 非自洽电荷密度选择为最低能量结构的界面超胞内每个自由原子电荷密度的简单叠加, 作为计算差分电荷密度的参考态. 图 5 为  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al 界面形成前后电荷密度分布变化, 以及界面在不同元素偏析前后的电荷密度变化.

由图 5 可以明显看出, 当形成界面时, 相对于原有的两个自由表面电荷密度的简单叠加, 界面层附近出现了明显的电荷密度增强, 这是界面出现新的金属键合的直观反映. 随后 Ti 和 Cu 分别偏析

到界面, 会优先占据 Al 侧第二层上的 Sc 位和 Al 位, 促使局域周围电荷密度发生重新分布. 偏析的 Ti 或 Cu 原子与周围紧邻的 Al 原子的相互作用均有增强. 其中 Ti 的作用更明显, 可以促使周边更多的自由电子进入 Ti 原子与紧邻 Al 原子之间的间隙, 甚至由此可能影响到界面层上的电荷密度. 图 5(b) 和图 5(c) 中显示的偏析 Ti 和 Cu 原子对界面局域电荷密度的不同影响, 与之前计算的偏析能差异相互对应.

Bader 电荷可以从一定程度上定量地反映 Cu 和 Ti 原子在 Al 基体固溶和界面偏析的不同趋势. 表 1 计算了 Cu 和 Ti 分别固溶于 Al 基体和偏析到  $L1_2$ - $Al_3Sc$ /Al 界面时的 Bader 电荷. 净电荷变化表示该原子的 Bader 电荷与自由电荷之差. Cu 的鲍林电负性值 1.9, 明显大于 Al 的 1.61. Cu 固溶于 Al 基体中时将充当电子受体, 获得的电子数目为  $-0.73$  e/atom. 当 Cu 偏析于界面并占据 Al 位时, 获得的电子数目略有增加, 为  $-0.77$  e/atom,

表 1 界面偏析前后 Cu 和 Ti 原子的 Bader 电荷分析 (单位: e/atom)  
Table 1. The Bader charge analysis of Cu and Ti before and after interface segregation (unit: e/atom).

	Inside bulk		At interface			
	Cu	Ti	Cu-Al	Cu-Sc	Ti-Al	Ti-Sc
Bader	11.73	3.378	11.773	11.687	3.328	3.288
Net change	-0.730	+0.622	-0.773	-0.687	+0.627	+0.712

但占据 Sc 位时获得的电子数目比固溶于 Al 基体中略少, 为  $-0.69$  e/atom. 这种差异表明基体中固溶的 Cu 通过偏析, 只可能占据界面第二层的 Al 位, 不可能占据界面第二层的 Sc 位. Ti 的鲍林电负性值 1.54, 小于 Al 的 1.61 但大于 Sc 的 1.36. Ti 固溶于 Al 基体中时将充当电子施体, 失去的电子数目为  $0.62$  e/atom. 当 Ti 偏析于界面并占据 Al 或 Sc 位时, 失去的电子数目分别为  $0.63$  或  $0.71$  e/atom. 这种差异表明 Ti 相对更易于偏析到界面处占据 Sc 位, 化学活性增强, 能够失去更多的电子数目. 显然, 相对于固溶于 Al 基体, 偏析到界面的 Cu 和 Ti 的净电荷变化呈现明显不同, 与计算的偏析能结果相符.

### 3.3 界面的平衡偏析量

在给定温度下, 溶质原子在界面的偏析量不仅与偏析能有关, 也与基体中原有的溶质浓度有关. 基于热力学平衡状态下的 McLean<sup>[23]</sup> 方程, 进一步计算界面平衡偏析量 (或界面最大覆盖率,  $C_{\text{int}}$ ) 如下:

$$C_{\text{int}} = \frac{C_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{seg}}}{k_B T}\right)}{1 + C_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{seg}}}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

其中  $C_{\text{bulk}}$  表示在基体中原有的溶质浓度;  $\Delta E_{\text{seg}}$  为偏析能;  $T$  为温度;  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 图 6 计算的是温度  $T = 600$  K 下不同  $C_{\text{bulk}}$  (原子浓度分别为 0.01%, 0.1% 和 1%) 的 Cu 和 Ti 对  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}/\text{Al}$  界面的平衡偏析量. 界面覆盖率为 1 对应为整个单原子层 (1 ML) 的偏析量.

图 6 计算结果显示, 基体中元素浓度对界面偏析覆盖率影响显著. 当基体原子浓度为 1% 时, Ti 偏析在  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}/\text{Al}$  界面的最大覆盖率可达 80% (0.8 ML), 而 Cu 的覆盖率不足 4% (0.02 ML). 基体原子浓度减小, 对应界面偏析覆盖率急剧下降, 当基体浓度极小时 (原子浓度为 0.01%—0.1%),

Ti 偏析在界面的最大覆盖率为 5%—24% (0.05—0.24 ML), 而此时 Cu 在界面上几乎没有偏析. 由此可以获得启示, Ti 的微合金化对于 Al-Sc 合金析出相的稳定性影响较大, 而 Cu 的微合金化作用极为有限.

从 (3) 式容易看出, 给定温度和基体原子浓度, 热力学平衡状态下对应的界面偏析浓度 (最大偏析量或覆盖率) 将只取决于偏析能  $\Delta E_{\text{seg}}$ . 图 6 中预测的 Cu 和 Ti 界面最大覆盖率存在显著差别, 其原因来自于 Cu 和 Ti 的界面偏析能差异. 而这种差异性, 通过前述的偏析能计算、差分电荷密度和 Bader 电荷分析, 已经得到了足够解释.

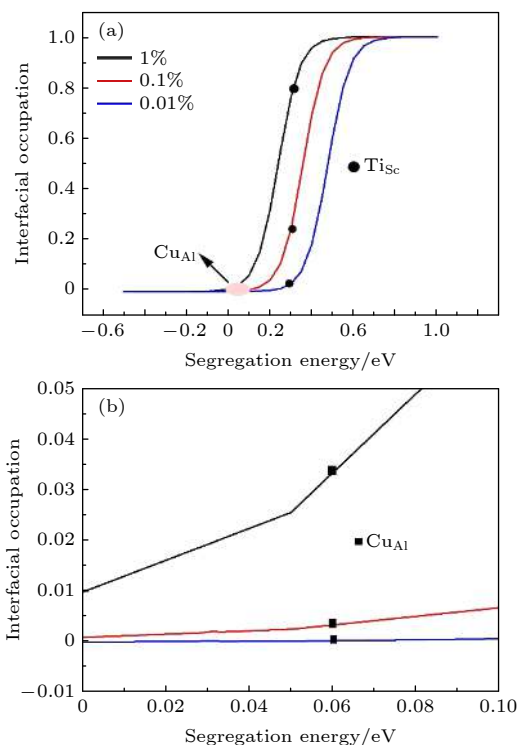


图 6 (a)  $T = 600$  K 下不同基体原子浓度的 Cu 和 Ti 对  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}/\text{Al}$  界面的平衡偏析量; (b) 图 (a) 选定区的放大图  
Fig. 6. (a) Predicted interfacial occupations of Cu and Ti at the  $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}/\text{Al}$  interface under different bulk concentrations and  $T = 600$  K; (b) the enlarged view of the selected area in Figure (a).

另外, 前面提到的一些实验已观察到在 Al-Cu-Sc(-Zr) 合金中, 先析出的  $L_{12}$  相可以促使整层 Cu 原子的界面偏析, 即 G.P.区 (单层 Cu 原子) 的形成<sup>[14,22]</sup>, 这与图 6 计算预测的 Cu 对  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc 界面的偏析量极为有限并不矛盾, 相反, 恰恰可以相互对应. 正因为 Cu 对  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc 界面偏析能力不强, 偏析量极为有限, Cu 不会最终形成包裹  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc 纳米颗粒的球壳, 而倾向于独立形成单层 Cu 原子的 G.P.区结构. 图 6 的计算结果预示这一趋势不会受到先析出的  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc 相的影响, 从而使 G.P.区结构与  $L_{12}$  纳米球形颗粒形成实验中观察到的一种相切关系.

## 4 结 论

基于第一性原理密度泛函的能量学计算, 研究了 Cu 和 Ti 在  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al 界面偏析的行为及其差异性. 结果表明: Al 基体中固溶的 Cu 和 Ti 均有不同程度发生界面偏析的倾向, 且都倾向于偏析到界面 Al 侧第二原子层. Cu 优先占据该层上的 Al 位, 而 Ti 优先占据 Sc 位. 相比于 Cu, Ti 在  $L_{12}$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al 界面的偏析驱动力较大. 同时, 基体浓度对偏析量影响显著. 给定温度下, 基体中的原子浓度越高, 对应的界面平衡偏析量或者界面最大覆盖率越大. 当基体原子浓度为 1% 时, Ti 对界面的最大覆盖率接近 80%(0.8 ML), 而 Cu 不超过 4%(0.02 ML). 由此获得启示, Ti 的微合金化对于 Al-Sc 合金析出相稳定性的影响较大, 而 Cu 的作用极为有限.

## 参考文献

- [1] Royset J, Ryum N 2005 *Mater. Sci. Eng., A* **396** 409
- [2] Kanresky R A, Dunand D C, Seidman D N 2009 *Acta Mater.* **57** 4022
- [3] Krug M E, Dunand D C, Seidman D N 2011 *Acta Mater.* **59** 1700
- [4] Fuller C B, Seidman D N 2005 *Acta Mater.* **53** 5415
- [5] Yoon K E, Noebe R D, Seidman D N 2007 *Acta Mater.* **55** 1159
- [6] Deschamps A, Lae L, Guyot P 2007 *Acta Mater.* **55** 2775
- [7] Jia Q, Rometsch P, Cao S, et al. 2018 *Scr. Mater.* **151** 42
- [8] Booth-Morrison C, Mao Z, Diaz M, et al. 2012 *Acta Mater.* **60** 4740
- [9] Vo N Q, Dunand D C, Seidman D N 2014 *Acta Mater.* **63** 73
- [10] Zhang C M, Xie P, Jiang Y, Zhan S, Ming W Q, Chen J H, Song K X, Zhang H 2021 *Acta Metall. Simica-Eng. Lett.* **34** 1277
- [11] Zhang C M, Jiang Y, Cao F, Hu T, Wang Y, Yin D 2019 *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 930
- [12] Marsha E D, David N, Seidman D N, David C D 2008 *Acta Mater.* **56** 4369
- [13] Van Dalen M E, Dunand D C, Seidman D N 2005 *Acta Mater.* **53** 4225
- [14] Gao Y H, Cao L F, Kuang J, Zhang J Y, Liu G, Sun J 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **37** 38
- [15] Dong W, Kresse G, Furthmüller J, et al. 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2157
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Leese J, Lord A E 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 3986
- [18] Clouet E, Sanchez J M, Sigli C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 094105
- [19] Jiang Y, Smith J R, Evans A G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 141918
- [20] Jiang Y, Xu C H, Lan G Q 2013 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** 180
- [21] Chen Z G, Ringer S P, Zheng Z Q, Zhong J 2007 *Mater. Sci. Forum.* **546-549** 629
- [22] Kairy S K, Rouxel B, Dumbre J, Lamb J, Langan T J, Dorin T, Birbilis N 2019 *Corrs. Sci.* **158** 108095
- [23] McLean D 1957 *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford University Press) p116

# Different segregation behavior of alloying elements Cu/Ti at $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al interface<sup>\*</sup>

Yao Jian-Gang<sup>1)</sup> Gong Yu-Xiang<sup>1)2)</sup> Jiang Yong<sup>1)2)†</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Yantai Nanshan University, Yantai 265713, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

( Received 23 November 2021; revised manuscript received 5 January 2022 )

## Abstract

Thermal stabilities of  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc nano-precipitates are critical for the thermotolerance of Al-Sc based alloys. Previous experiments have suggested that different alloying elements may have different segregation behaviors at the  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al interface, which can exert different influences on the thermal stability of  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc nano-precipitates. To clarify the responsible mechanism from a quantitative approach, first-principles calculations of energetics are performed in this work, to investigate the segregation behaviors of transition-metal elements Cu and Ti at the  $L1_2$ -Al<sub>3</sub>Sc/Al interface. The results suggest that both Cu and Ti can segregate to the interface, and substitute Al or Sc sites on its Al side with different thermodynamic driving forces. Given a temperature, segregation amount is largely determined by the initial elemental concentration in the Al matrix. The higher the segregation driving force and the initial matrix concentration are, the higher the equilibrium segregation amount (or the maximum interfacial coverage) could be. With an initial matrix atomic concentration of 1%, the maximum interfacial coverage of Ti can reach up to 80% (0.8 monolayer layer (ML)) while that of Cu is less than 4% (0.04 ML) at  $T = 600$  K.

**Keywords:** Al-Sc alloy, alloying elements, Al<sub>3</sub>Sc, interface segregation, first-principles

**PACS:** 81.05.Bx, 81.10.Aj, 31.15.E-

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212156

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51971249) and the Key Program of the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020KE012).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yjiang@csu.edu.cn](mailto:yjiang@csu.edu.cn)